

PLASMA TREATED ELECTRET FILTER MEDIA

Publication number: JP2003505229 (T)

Publication date: 2003-02-12

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: A62B18/08; B01D39/00; B01D39/14; B01D39/16; D06M10/02;
A62B18/00; B01D39/00; B01D39/14; B01D39/16; D06M10/00;
(IPC1-7): B01D39/14; A62B18/08; B01D39/00; B01D39/16;
D06M10/02

- European: B01D39/16B4

Application number: JP20010512017T 20000714

Priority number(s): US19990359348 19990721; WO2000US19279 20000714

Also published as:

WO0107144 (A2)

WO0107144 (A8)

EP1202789 (A2)

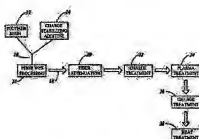
CA2375744 (A1)

AU6100600 (A)

Abstract not available for JP 2003505229 (T)

Abstract of corresponding document: WO 0107144 (A2)

An electret filter media includes an additive or mixtures thereof that enhance the charge stability of the media. The filter media achieves acceptable alpha values for a range of filtration challenges without significant decay in alpha values over time. Preferred charge additives include fatty acid amides and mixtures thereof.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を含んでなる濾過具媒体。

【請求項2】 該疎油性プラズマ処理が、疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートである、請求項1の濾過具媒体。

【請求項3】 該疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートがハロゲン化されている、請求項2の濾過具媒体。

【請求項4】 該ハロゲンがフッ素である、請求項3の濾過具媒体。

【請求項5】 該ハロゲン化アルキレンがヘキサフルオロプロピレンである、請求項3の濾過具媒体。

【請求項6】 該濾過具媒体が少なくともP95の濾過具効率及び劣化値を有する、請求項1の濾過具媒体。

【請求項7】 該ポリマー繊維布が約1-20 μm の範囲の直径を有するポリマー繊維を含む、請求項1の濾過具媒体。

【請求項8】 該ポリマー繊維布の重量が約10-約520 g/m^2 の範囲である、請求項1の濾過具媒体。

【請求項9】 該繊維布をアニーリングする、請求項1の濾過具媒体。

【請求項10】 請求項1のメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー濾過具布を含んでなる濾過具要素を有する、ガスマスク。

【請求項11】 請求項9のアニーリングした、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー濾過具布を含んでなる濾過具要素を有する、ガスマスク。

【請求項12】 溶融加工できる脂肪酸アミドが該布中に存在する、但し該アミドが約0.01-約20重量%の範囲の濃度で存在する、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を含んでなる濾過具媒体。

【請求項13】 該疎油性プラズマ処理が、疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートである、請求項12の濾過具媒体。

【請求項14】 該疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートがハロゲン化されている、請求項13の濾過具媒体。

【請求項15】 該ハロゲンがフッ素である、請求項14の濾過具媒体。

【請求項16】 該ハロゲン化アルキレンがヘキサフルオロプロピレンである、請求項14の濾過具媒体。

【請求項17】 該濾過具媒体が少なくともP95の濾過具効率及び劣化値を有する、請求項12の濾過具媒体。

【請求項18】 該ポリマー繊維布が約1-20 μ mの範囲の直径を有するポリマー繊維を含む、請求項12の濾過具媒体。

【請求項19】 該ポリマー繊維布の重量が約10-約520 g/m^2 の範囲である、請求項12の濾過具媒体。

【請求項20】 該繊維布をアニーリングする、請求項12の濾過具媒体。

【請求項21】 請求項12のメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー濾過具布を含んでなる濾過具要素を有する、ガスマスク。

【請求項22】 請求項20のアニーリングした、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー濾過具布を含んでなる濾過具要素を有する、ガスマスク。

【請求項23】 メルトブローしたポリマー繊維布を与え、

該メルトブローしたポリマー布を疎油性プラズマで処理し、そして

該プラズマ処理した布を処理して、実質的に永久の電荷対または双極子を該プラズマ処理したメルトブローポリマー布中に生成させ、これによってメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体を生成させる、工程を含んでなる、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体の製造法。

【請求項24】 疎油性プラズマがヘキサフルオロプロピレンを含む、請求項23の方法。

【請求項25】 該疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー布を昇温度で処理し、これによって該得られたメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体をアニーリングする工程を更に含んでなる、請求項23の方法。

【請求項26】 電荷を安定化する脂肪酸アミドを該繊維内に混入したメル

トブローポリマー繊維布を与え、

該メルトブローポリマー布を疎油性プラズマで処理し、そして

該疎油性プラズマで処理した布を処理して、実質的に永久の電荷対または双極子を該メルトブローポリマー布中に生成させ、これによって電荷を安定化する脂肪酸が布内に存在する疎油性プラズマで処理したエレクトレット濾過具媒体を生成させる、

工程を含んでなる、電荷を安定化する脂肪酸アミドを有するエレクトレット濾過具媒体の製造法。

【請求項27】 疎水性プラズマがヘキサフルオロプロピレンを含む、請求項26の方法。

【請求項28】 該疎油性プラズマで処理したエレクトレットポリマー布を昇温度で処理し、これによって該得られたメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体をアニーリングする工程を更に含んでなる、請求項26の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、電荷安定性の高められたエレクトレット濾過具媒体 (electret filter media) に関する

(背景の技術)

エレクトレット濾過具媒体は、多くの濾過用途に長い間使用されてきた。エレクトレット濾過具媒体は実質的に永久の空間的に配向した反対の電荷対または双極子を有するように処理された誘電性絶縁ポリマー布を含むものである。エレクトレット濾過具媒体に使用される通常のポリマーには、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、及びポリメタクリル酸メチルがある。

【0002】

通常の濾過具媒体は、実質的に静電荷を欠いており、この濾過具の性能は衝撃、衝突、及び拡散に依存している。エレクトレット濾過具材料は、通常の濾過具材料よりも改良された濾過性能を提供する。エレクトレット濾過具媒体における配向した双極子の存在は、濾過具媒体が濾過すべき荷電されたまたはされていない粒子を引きつけ、保持することで濾過具性能を高めていると信じられている。

【0003】

エレクトレット濾過具材料は、種々の公知の技術で作られる。1つのエレクトレット濾過具媒体の製造技術は、典型的には高いメルトフローインデックスを有するポリマーを、線状配列オリフィスを通して押し出すことを含む。押し出されたポリマー繊維を約300:1の比で細くするために、エアナイフが使用される。この細くなった、直径約1-10ミクロンの繊維を適当な真空を適用して回転ドラムまたは移動ベルトに集める。ついで繊維布に、繊維布上に電荷対または双極子を付与するべく処理する。この電荷対または双極子は、例えばAC及び/またはDCコロナ放電を用いて繊維に付与することができる。

【0004】

エレクトレット濾過具材料と関連した1つの問題は、濾過具媒体に付与された

電荷対または双極子がしばしば安定でないことである。いくつかの場合、電荷またはその空間的配向は、比較的短時間である不純物を濾過した後に関与される。この結果、比較的短い時間（例えば20分以下）で濾過具性能が著しく低下する。国立安全及び健康研究所（The National Institute of Safety and Health, NIOSH）は、濾過具の性能に対する基準を確立した。NIOSH基準は、200mgの濾過チャレンジ（challenge）後の担体中の濾過具を評価する。固体のエ어로ゾル粒子の1つの濾過チャレンジは、空气中に懸濁する塩化ナトリウム粒子に対する濾過具性能を評価する。液体エアロゾル粒子の他の濾過チャレンジは、空气中に懸濁するフタル酸ジオクチル（DOP）の液滴に対する濾過具性能を評価する。エレクトレット濾過具媒体は、一般に塩化ナトリウム試験基準を含めて、固体エアロゾルを濾過する場合、電荷安定性と濾過具性能を維持する。しかしながら、液体エアロゾルは、エレクトレット濾過具媒体上で電荷を劣化させる傾向があり、かくして短時間の濾過後でさえ濾過具性能を低下させる。

【0005】

従って経時的に許容できる濾過具性能を維持する改良された電荷安定性をもつエレクトレット濾過具媒体が必要とされている。

【0006】

（発明の概略）

本発明は、長期間の濾過チャレンジ後でさえ濾過性能を有意に低下させることなく粒子及び／または油を保持する繊維布を提供することによって上述した問題を回避する。特別な具体例において、本発明の濾過具媒体は随時電荷を安定化する添加剤、例えば脂肪酸アミドを含んでいてよい疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布（web）である。従って、本発明は濾過性能特性の向上した、電荷の安定化されたエレクトレット濾過具媒体を提供する。

【0007】

本発明の濾過具媒体は、工業的な顔のマスクまたはガスマスク、室内の空気濾過具、外科用のマスク、部屋の空気クリーナー、船室の空気濾過具、真空濾過具、HVAC濾過具、HEPA濾過具、ASHRAE濾過具、及びULPA濾過具

に使用することを含めて、種々の濾過用途に使用できる。本明細書に使用するような「濾過具 (filter)」とは、本発明の濾過具媒体を、空気及び／または他の気体を濾過するために使用するいずれかの道具を包含する。

【0008】

本発明は、メルトブローした疎水性及び／または疎水性プラズマ処理のたエレクトレットポリマー繊維布を有する濾過具媒体を提供する。1つの具体例においては、ポリマー繊維布はアニーリング (annealing) する。典型的には、疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体は、アルキレン、アクリレート、メタクリレート、アルキルオキシラン、またはアルキレンオキシランのような疎水性及び／または疎油性材料で処理されている。これらの疎水性及び／または疎油性材料は、好ましくはハロゲン化、例えばフッ素化されている。好適な疎水性及び疎油性アルキレンはヘキサフルオロプロピレンである。好適な疎水性及び疎油性アルキルオキシランは、ヘキサフルオロプロピルオキシラン (2-トリフルオロメチル-2-フルオロ-3、3-ジフルオロオキシラン) である。

【0009】

本発明は、溶融加工できる脂肪酸アミドが布内に存在するメルトブローした疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を有する濾過具媒体も提供する。典型的には、このアミドは約0.01-約20重量%の範囲の濃度で存在する。ある具体例においては、濾過具媒体をアニーリングする。

【0010】

他の観点において、本発明は、メルトブローした疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を有する濾過具媒体をもつ濾過具に関する。好適な具体例においては、この濾過具布をアニーリングする。

【0011】

更に他の観点において、本発明は溶融加工できる脂肪酸アミドが該布中に存在する、但し該アミドが約0.01-約20重量%の範囲の濃度で存在する、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー濾過具布を有する濾

過具媒体を持つ濾過具に関する。好適な具体例においては、この濾過具布をアニーリングする。

【0012】

更に他の観点において、本発明はメルトブローした疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー媒体の製造法に関する。メルトブローしたポリマー繊維布を処理して、実質的に永久の電荷対または双極子をメルトブローポリマー布中に形成させる。このポリマー布を、疎水性及び／または疎油性反応性種を有するプラズマ、好ましくはヘキサフルオロプロピレン反応性種を含むプラズマで処理する。永久の双極子、例えばエレクトレット特性は、ACコロナまたはDCコロナ放電及びこれらの組み合わせを含む種々の技術で布に付与することができる。好適な具体例において、この製造法はポリマー布の熱処理、例えばアニーリングにより改変できる。

【0013】

他の観点において、本発明は、電荷を安定化する脂肪酸アミドが繊維内に導入されたメルトブローポリマー繊維布を提供することによるエレクトレット濾過具媒体の製造法に関する。このポリマー布を、疎水性及び／または疎油性反応性種を有するプラズマ、好ましくはヘキサフルオロプロピレン反応性種を含むプラズマで処理する。次いで布を、実質的に永久の電荷対または双極子、エレクトレット性をメルトブローポリマー布中に形成させる条件に供する。典型的には、脂肪酸アミドが約0.01-約20重量%の範囲の濃度で存在する。好適な具体例において、この製造法はポリマー布の熱処理、例えばアニーリングにより改変できる。

【0014】

エレクトレットポリマー繊維布は、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、及びポリエチレンを含む種々のポリマー材料から製造できる。なかでもポリプロピレンはより好適なポリマー材料である。典型的には布を形成するポリマー繊維は、約1-20ミクロンの範囲の直径を有し、ポリマー繊維布の重さは約10-520g/m²である。

【0015】

本発明のエレクトレット濾過具媒体は、エレクトレット濾過具媒体の改良された濾過性能と向上した電荷安定性が特徴である。特に本濾過具媒体は、連続の濾過チャレンジにもかかわらず、アルファ値で示されるように、所望の濾過性を提供することができる。1つの具体例において、濾過具媒体は分類P95の不織布濾過具媒体に対するNIOSH基準に合格する。他の具体例において、濾過具媒体は分類P99の不織布濾過具媒体に対するNIOSH基準に合格する。好ましくは、濾過具媒体は種類P100の不織布濾過具媒体に対するNIOSH基準に合格する。

【0016】

本発明の他の利点は、以下の記述を読んだ時、同業者には容易に明らかになるであろう。

【0017】

本明細書で記述するすべての重量%は、断らない限り布の全重量に基づくものである。

【0018】

本発明の目的、利点、及び特徴は、図面を通して同様の参照番号が同様の部分を示す添付する図面と関連して考える場合、以下の詳細な記述を参照してより良く理解されよう。

【0019】

(発明の詳細な説明)

今や本発明の特徴及び他の詳細を、更に特に記述しよう。これは特許請求の範囲に指摘しているものでもある。ここに本発明の特別な具体例は、例示のために示すものであり、本発明を限定するものでないことも理解されよう。本発明の本質的な特徴は、本発明の範囲から逸脱しないで種々の具体例で具現化することができる。

【0020】

本発明は、少なくとも一部、改良された電荷安定性を有するエレクトレット濾過具媒体の発見に基づく。この電荷安定性は、濾過具媒体を固体及び/または液体のエ어로ゾル試験に供した時、最小のアルファ値低下を含む許容できるアルフ

α値から明白である。アルファの低下が起こる場合でも、最終アルファ値は依然許容しうる濾過具性能を示す。本発明の濾過具媒体は、少なくとも1つの電荷を安定化する添加剤、例えば脂肪酸アミド或いは2つまたはそれ以上の脂肪酸アミドの混合物を随時含むことができる疎水性及び/または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を含む。好適な具体例では、この繊維布をアニーリングする。

【0021】

繊維、例えば不織布の処理において反応性のまたは励起された気体を使用することは、基材と反応するエネルギー種で表面を処理する方法を提供する。例えば繊維の表面化学を変えることにより、さもなければ種々の多数の材料と不適合である材料をそれと適合するようにすることができる。プラズマは疎水性及び/または疎油性被膜を不織布上に付着させて、濾過具性能、例えば粒子及び/または油の保持を有意な濾過具性能の低下なしに向上させるために使用しうる。不織布のプラズマで活性化された種での処理は、通常の気体処理法と関連した多くの欠点をなくし、さもなければ達成されない結果をもたらす。

【0022】

本明細書で使用する「疎水性」とは、液体の水または水性の体液、例えば血液、唾液、汗及び尿で濡れない、且つ液体水の、その構造体中の通過をはじき、妨害することのできる本発明の不織布を記述する。

【0023】

本明細書で使用する「疎油性」とは、油、グリースまたは油成分、例えば汗を含む体液で濡れない、且つ油及びグリースの、その構造体中の通過を妨害することのできる本発明の不織布を記述する。それゆえに、本発明の疎油性処理した繊維布は、油、例えばDOPまたは鉱油をはじく能力が向上している。

【0024】

本発明は、繊維または不織布を連続法またはパッチ法で処理するための、プラズマで活性化された種、例えばモノマーの使用を容易にし、通常の表面処理、例えば塗膜の欠点を排除する。

【0025】

本発明の方法は、準大気圧ないし大気圧に維持された処理域においてプラズマで活性化された種を連続的に与え、この処理域に繊維布を連続的に通過させ、これによって布をプラズマ活性化種、例えばフッ素化モノマーで処理する工程を含む。

【0026】

本明細書で使用するような「連続」とは、不織布のいずれかの部分の時間の長さが、装置の動いている時間の長さよりも実質的に短いということを意味する。更に本明細書で使用するような「連続」とは、処理すべき不織布が、一度布のプラズマ装置を通る処理過程中にプラズマ活性化種を含む処理域を横切るだけであることを意味する。この処理した不織布は、再び第2のプラズマに導入してよく、或いは更に処理し、例えばAC及び/またはDCコロナ放電または昇温度中を通過させてもよい。

【0027】

本発明による「プラズマ活性化種」は、イオン化しうる気体の一次プラズマへのイオン化を含むまたはそれに由来する反応性気体種を意図する。ここに「一次プラズマ」とは、気体が電磁場または他のプラズマ発生装置の直接的影響下にある間のイオン化しうる気体の励起状態を示し、またこの反応系における最高の活性状態を表す。「プラズマ」または「一次プラズマ」は、イオン化しうる気体を、真空室中に導入し、気体を例えばラジオ周波数(RF)エネルギーで励起することによって生じせしめられる。このRFエネルギーは、気体を電子、イオン、遊離基、及び準安定の励起種に開裂する。参照、本明細書に参考文献として引用されるコルミア(Cormia)、「新材料を再処理するためのプラズマの利用」、R&Dマガジン(Magazine)、1990年7月19日号、60ページ、更にH. ヤスダ(Yasuda)、「プラズマ重合」、アカデミック・プレス(Academic Press)、1985年。本発明によるプラズマ活性化種は、限定するものではないが、電子、イオン、遊離基、プラズマの残光として普通言及される準安定種も含みうる。勿論「プラズマ活性化種」という場合、その術語は少なくとも1つのプラズマ活性化種を含むものと理解される。

【0028】

プラズマ種の発生に適当な種々の方法は同業者には公知である。これらは低温プラズマ、高温プラズマ、平行板反応器、非対称平行板反応器及びグロー放電を含むが、これらは本発明を限定するものと考えるべきでない。プラズマを発生しうのならばいずれの方法または装置も、本発明で使用するのに適当である。好適な方法は、低温、低または高真空プラズマ法である。

【0029】

「処理域」とは、不織繊維布が一次プラズマ及び／または他のプラズマ活性種と接触する装置内の領域に関するものである。いくつかの具体例においては、不織繊維布を先ずイオン化しうる気体と接触させる。その後、布がプラズマを発生するRF電極の作用を受ける領域へ動くにつれて、布はすでに定義したように一次プラズマと接触する。そして布はプラズマを発生する電極の全長さの間、多分その後ある短い距離の間一次プラズマと接触するであろう。

【0030】

プラズマ処理は、不織繊維布を、「官能基化」、「被覆」、または「グラフト化」によって変更または表面処理するために使用できる。「官能基化」の場合、プラズマ及びプラズマ活性種を発生させるために使用できる気体は、重合し得ない。気体のイオン化によってプラズマ中に発生する電子及び活性種は繊維または布表面と接触する。プラズマ活性種は、材料の表面から原子例えば水素または分子例えばメチル基を引き抜き、これによって活性点を残すと考えられる。表面上に生成した活性点は他の活性種と反応して、繊維または布表面上に種々の化学的官能基を生成させる。

【0031】

「被覆」とは、複雑な気体、例えば揮発性の疎水性及び／または疎油性モノマーを室に導入し、イオン化させることで認められる技術である。これは種々の活性フラグメントを生成し、これが繊維または布の表面上にフィルムとして再結合し且つ非常に正確に繊維または布表面の回りに結合する。

【0032】

「グラフト化」とは、認められた技術であり、プラズマ官能基化と通常の表面化学のあいこである。この方法では、貴ガス、例えばアルゴンまたはヘリウム

のプラズマが布の表面上に遊離基を発生させる。プラズマ活性化後、及びこの雰囲気への露呈前、布表面を例えば不飽和モノマーの蒸気に曝す。表面上の遊離基は不飽和モノマーと反応して、ポリマー層を活性化布表面上にグラフト化せしめる。

【0033】

表面グラフト化なる語は、一般にグラフトが元のポリマー試料の全体に様々に延びるスルーグラフト化 (through grafting) と対比して使用される。スルーグラフトは、不均一な表面グラフト化と比べて、均一グラフト化として言及しうる。

【0034】

スルーグラフト化の場合、グラフト化されたポリマーは基材中に様々に侵入する。表面グラフト化では、グラフトの侵入が表面の付近に限定され、結果としてこのグラフト化ポリマーの溶媒中での膨潤のような性質の変化は表面付近に制限される。グラフト化ポリマーの表面付近の侵入の程度及び濃度は、グラフト化反応の条件に依存する。

【0035】

プラズマ処理を検査すると、表面処理の場合でさえ基材ポリマー全体の性質がある程度変化し、その変化の程度は表面処理の程度に多かれ少なかれ比例するということが明らかになる。プラズマ処理されたポリマー表面の性質は、プラズマ処理によっても影響される。プラズマ処理の程度を増せば、表面性を変化させることができる。しかしながら、これは基材ポリマーの全体の性質を大きく変えることなく達成できる。

【0036】

複合体構造を生成させるために使用されるプラズマ重合法の特徴は、その比較から全く明白である。(ポリマー-基材上での) プラズマ重合は基材ポリマー全体の性質を最小にしかならないで表面を改変し、一方通常的手段による表面グラフト化はグラフトがかさだかな基材中へ部分的に侵入するために基材全体の性質を変える傾向がある。

【0037】

プラズマでポリマー繊維布を処理する場合、すべてにおいてプラズマ処理が均一であるということは必ずしも必要ではない。一般に50オングストローム程度の薄いプラズマ処理層で、ある用途に対しては十分である。しかしながら、均一な層を得るためには、一般に層は少なくとも500オングストロームの厚さを有し、厚さが約1ミクロンまでの範囲にあるであろう。適用された層の正確な厚さは、処理する繊維布の寸法及び組成、適用する層の組成、及び繊維布を一次プラズマまたはプラズマ活性種に露呈する程度と共に変化しよう。

【0038】

繊維布には種々のポリマー基材が使用できる。これらは、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、及びエチレンーアルファオレフィンコポリマー、アクリルポリマー及びコポリマー、例えばポリアクリレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、塩化ビニルポリマー及びコポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、例えばポリビニルメチルエーテル、ポリハロゲン化ビニリデン、例えばポリフッ化ビニリデン及びポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミン、ポリビニル芳香族、例えばポリスチレン、ポリビニルエステル、例えばポリ酢酸ビニル、ビニルモノマーの互いの及びオレフィンとのコポリマー、例えばエチレンーメタクリル酸メチルコポリマー、アクリロニトリルスチレンコポリマー、ABS樹脂、及びエチレンー酢酸ビニルコポリマー、天然及び合成ゴム、例えばブタジエンスチレンコポリマー、ポリイソブレン、合成イソブレン、ポリブタジエン、ブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、ポリクロロブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンジエンゴム、イソブチレンーイソブレンコポリマー、及びポリウレタンゴム、ポリアミド、例えばナイロン66及びポリカプロラクタム、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテル、フルオロポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン及び弗素化エチレンプロピレンを含む。

【0039】

ポリマー繊維布のプラズマ処理に使用される典型的な気体は、キャリアガス、

例えば窒素、ヘリウム、酸素、二酸化炭素、メタン、アンモニア、二酸化硫黄、及び酸化窒素、貴ガス、反応性モノマー、及びこれらの組み合わせを含む。典型的な反応性モノマーは、少なくとも1つの不飽和度、例えばビニルまたはアリル基を持つもの、例えばアルキレン、或いはオキシラン環（エポキシド）、オキセタン、またはエーテル環を持つもの、例えばアルキルオキシラン、またはアルキレンオキシランである。それゆえに、モノマー形のアクリル、メタクリル、不飽和アミド、ジエン、トリエン、オキシラン、アルキレンオキシラン、及びオキセタンは、メルトブローした繊維布との疎水性及び/または疎油性プラズマ重合に対して使用できる。

【0040】

特に好適な反応性モノマーは、ハロゲン（Br, I, Cl, F）化されるものを含み、処理した繊維布に疎水性及び/または疎油性を与える。疎水性及び/または疎油性ビニル基の適当な例は、テトラフルオロエチレン、オクタフルオロブチレン及び好ましくはヘキサフルオロプロピレンを含む。疎水性及び/または疎油性ハロゲン化アルキルオキシランの例は、例えばテトラハロエチレンオキシド、即ちテトラフルオロエチレンオキシド（2、2、3、3-テトラフルオロオキシラン）、ヘキサハロプロピレンオキシド、即ちヘキサフルオロプロピレンオキシド（2-トリフルオロメチル-2-フルオロ-3、3-ジフルオロオキシラン）、ヘキサハロオキセタン、即ち2、2、3、3、4、4-ヘキサフルオロオキセタン、及びオクタハロブチレンオキシド、即ちオクタフルオロブチレンオキシド（2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロテトラヒドロピラン）を含む。疎水性及び/または疎油性アルキレンオキシランの例は、ヘキサフルオロアリロキシドである。プラズマ開始処理の適当な例は、米国特許第4845132号に見ることができる。

【0041】

好適な反応性モノマーは、不飽和フルオロカーボン、例えばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びオクタフルオロブチレン、及びオリゴシリコン、例えばヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン及びテトラエチルシランを含む。上述した気体の混合物、例えばヘリウム及びヘキサフ

ルオロプロピレンの使用も考慮できる。勿論気体の選択は、それがイオン化してプラズマ活性種を生成する限り実質的に制限はない。

【0042】

運転においては、電荷を安定化する試剤を含むまたは含まないポリマー繊維布を、安定なベース (base) 圧、未処理の布材料の組成に依存して、一般に約0.01-約760トル (大気圧)、好ましくは約0.05-約0.15トルまで脱気した室に入れる。操作圧は、真空ポンプを用いて一般に約0.01-10.0トル、更に好ましくは約0.01-1.0トルに維持される。イオン化しうる気体の流速は約1-100リットル/分 (lpm) に保ち、更に好ましくは約0.1-約10 lpmを確立し、これを維持する。他に気体流は、布材料のフィート幅当たりの lpm で判断することができる。これらの単位を用いる場合の適当な処理範囲は、1-20 lpm/幅フィート、更に好ましくは約2-約20 lpm/幅フィート、最も好ましくは3 lpm/幅フィートである。

【0043】

RFエネルギーは、処理室における、更に特に処理域におけるイオン化しうる気体のプラズマ及びプラズマ活性種を発生させるために供給、使用される。典型的には、処理室へポンプで送られる気体は、キャリアガス、例えばヘリウム及び反応性気体、例えばモノマーを含む。RFエネルギーの供給は、一般に約50-約5000ワット、更に好ましくは約500-約3000ワットの範囲の電力を与える。他に電力はワット/布材料の幅フィートで判断することができる。これらの単位を用いる場合の適当な処理範囲は、100-約1000ワット/幅フィート、好ましくは約500-約750ワット/幅フィート、最も好ましくは約650ワット/幅フィートである。

【0044】

ポリマー布は、約1 (フィート/分 (fpm)) -約100、好ましくは約15-約30 fpmで、プラズマ処理室へ供給される。これらの因子は、装置の寸法をより高い生産量に合うようにするにつれて、広く変化させることができる。布幅が増加するにつれて、イオン化しうる気体の圧力、流速、及び電力値は、対応してスケールアップしなければならないであろう。例えば速度は反応器のデザ

イン、例えば電力及び電極面積に依存する。本発明の繊維布を作るために使用される好適な速度は、プラズマ室における滞留時間45秒ー1分を与えるものである。

【0045】

典型的には、プラズマは技術的に公知のラジオ周波数またはマイクロ波エネルギーを用いて発生される。

【0046】

ポリマー布は、更に処理してエレクトレット性を持たせることができ、本明細書に参考文献として引用される1999年6月17日付け、ステファン (Stephen) T. コックス (Cox) の米国特許第09/335002号、「電荷安定化エレクトレット濾過具媒体」に記述されているように製造できる。エレクトレット濾過具媒体を製造するため、永久の双極子をポリマー布に付与するための種々の技術はよく知られている。この荷電は、AC及び/またはDCコロナ放電及びこれらの組み合わせを用いて行うことができる。用いる放電の特性は、電極の形、双極性、ギャップの寸法、及び気体または気体混合物によって決まる。1つの具体例では、荷電は単にACコロナ放電装置を用いて達成できる。また他の具体例では、AC及びDCコロナ放電の両装置を用いることが有用である。好適な技術においては、先ずポリマー布を、ACコロナ放電に供し、次いで1回またはそれ以上の連続的なDCコロナ放電装置で処理する。荷電は摩擦に基づく荷電技術を含む他の技術を用いても達成できる。典型的には、繊維布を、約1ー約30kV (エネルギーの形、例えばDC放電またはAC放電) /cm、好ましくは約10ー約30kV/cm、好適には約10ー約20kV/cmの放電に供する。

【0047】

コロナ装置、ACコロナ放電装置及び/またはDCコロナ放電装置をメルトブロー繊維布の上部及び下部に配置して、エレクトレット性を繊維布に付与できることは同業者の理解するところであろう。配置は、繊維布のいずれかの面上における無色に研磨されたロールの配置、及び布のいずれかの面の上部または下部における活性電極の配置を含む。1つの具体例においては、1種類だけのコロナ放

電装置、例えばDCまたはACコロナ放電装置を、繊維布の上部、下部、或いは他の配置ではその上部と下部の両方に配置する。他の具体例では、ACまたはDC放電を組み合わせて交互に使用してもよい。ACまたはDCコロナ放電装置は、陽または陰イオンだけが発生するように制御できる。

【0048】

ある具体例では、次のようにして永久の双極子をポリマー繊維布に付与できる。最初にACコロナを用いて荷電し、次いで一連のDCコロナ放電装置、例えばDC電荷バー (bar) を用いて荷電する。このDCコロナ放電装置は通過する繊維布の交互の面上に位置し、それぞれの連続するDC放電装置が異なる極性、即ち正/負の電荷を適用する。好適な具体例においては、不織布の上部及び下部に位置するDCコロナ放電装置の電荷が、一連の処置、例えば2、4、6回などの処置で、正から負へ互変する。別にDCコロナ放電装置は正または負であり、電荷が互変しない。

【0049】

繊維布にエレクトレット性を生成させる方法の例は、本明細書に参考文献として引用される米国特許第5401446号に見出すことができる。

【0050】

それゆえに本発明は、メルトブローした疎水性/疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具布を有する濾過具媒体を提供する。1つの具体例においては、このポリマー繊維布をアニーリングする。典型的には疎水性及び/または疎油性プラズマ処理の濾過具媒体は、反応性プラズマ種、例えば好ましくはハロゲン化、例えば弗素化された疎水性及び/または疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレート種を含むプラズマで処理される。好適な疎水性及び/または疎油性アルキレンはヘキサフルオロプロピレンである。好適な疎水性及び疎油性オキシランはヘキサフルオロプロピレンオキシランである。

【0051】

更に本発明は、溶融加工しうる脂肪酸アミドが布中に存在するメルトブローした疎水性及び/または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を有する濾過具媒体を提供する。典型的には、このアミドは、約0.01-約20重

量%の範囲の濃度で存在する。疎水性及び／または疎油性プラズマで処理したエレクトレット濾過具媒体は、反応性プラズマ種、例えば好ましくはハロゲン化、例えば弗素化された疎水性及び／または疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレート種を含むプラズマで処理されている。1つの具体例においては、濾過具媒体がアニーリングされる。

【0052】

他の観点において、本発明は、濾過具媒体がメルトブローした疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布である濾過具に関する。この好適な具体例においては、濾過具布がアニーリングされる。

【0053】

更に他の観点において、本発明は、濾過具媒体が溶融加工できる脂肪酸アミド、例えば電荷を安定化する添加剤を布内に含む、但しアミドが約0.01ー約20重量%の範囲の濃度で存在するメルトブローした疎水性及び／または疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布である濾過具に関する。好適な具体例では、濾過具布がアニーリングされている。

【0054】

電荷を安定化する添加剤の例は、脂肪酸に由来する脂肪酸アミドを含む。ここに「脂肪酸」とは、同業者には分かっているものであり、脂肪の加水分解に由来する飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖カルボン酸を含むことが意図される。適当な脂肪酸の例は、ラウリン酸（ドデカン酸）、ミリスチン酸（テトラデカン酸）、パルミチン酸（ヘキサデカン酸）、ステアリン酸（ヘキサデカン酸）、オレイン酸（（Z）-9-オクタデセン酸）、リノレン酸（（Z, Z）-9, 2-オクタデカジエン酸）、リノール酸（（Z, Z, Z）-9, 12, 15-オクタデカトリエン酸）及びエリオステアリン酸（（Z, E, E）-9, 11, 13-オクタデカトリエン酸）を含む。典型的には、上述の酸から生成するアミドは、技術的によく知られた方法で製造される第1級アミドである。

【0055】

第2級及び第3級脂肪酸アミドは、アミド窒素が1つまたはそれ以上のアルキル基で置換された電荷を安定化する試剤として適当である。第2級及び第3級脂

脂肪酸アミドは、技術的によく知られた方法で、例えば脂肪酸のエステル化、続く適当なアルキルアミンでのアミド化反応によって製造できる。アミド窒素のアルキル置換基は、直鎖または分岐鎖アルキル基であってよく、炭素数約2-12、好ましくは約2-14、更に好ましくは約2-6、最も好ましくは約2を有する。好適な具体例において、脂肪酸アミドはアルキレン鎖が2つの独立したアミド分子の2つの窒素を有する「ビス」であってよい。例えばアルキレンビス脂肪酸アミドは、アルキレンビスステアラミド、アルキレンビスパルミタミド、アルキレンビスミリスタミド、及びアルキレンビスラウラミドを含む。典型的にはアルキレン鎖は炭素数2-8、好ましくは2を有する。このアルキレン鎖は直鎖でも分岐鎖でもよい。好適なビス脂肪酸アミドはエチレンビスステアラミド及びエチレンビスパルミタミド、例えばN, N'-エチレンビスステアラミド及びN, N'-エチレンビスパルミタミドを含む。

【0056】

ある具体例において、電荷を安定化する添加剤、例えば脂肪酸アミドは、ポリマー繊維布内に約0.01-約20重量%の範囲の濃度で存在しうる。他の具体例において、電荷を安定化する添加剤は、ポリマー繊維布内に約2.0-約20重量%の範囲の濃度で存在しうる。電荷を安定化する添加剤の脂肪酸アミドに対する好適な濃度範囲は、布の約5-約11重量%、好ましくは約1-約8%である。上述した中間の濃度範囲、例えば約2.5-約17重量%、4.0-約15%、及び約6.0-約12.0%も、本発明の一部であることが意図される。例えば上述の上限及び/または下限として言及した値のいずれかの組み合わせを用いる濃度範囲、例えば1-約6%、2.5-約12%なども包含される。

【0057】

上述したように有用な電荷を安定化させる添加剤の一群は、脂肪酸アミドである。好適な脂肪酸アミドの例は、ステアラミド及びエチレンビスステアラミドを含む。例示のステアラミドは、ユニケマ・ケミカル社 (UniChema Chemicals, Inc, Chicago, Illinois) からユニワックス (UNIWAX) 1750として市販されている。アクラワックス (ACRAWAX[®]) Cは、ロンザ社 (Lonza, Inc, Fair Lawn, New J

ersey) から市販されているエチレンビスステアラミドである。アクラワクスCは、N, N'-エチレンビスステアラミド (CAS 110-30-5) 及びN, N'-エチレンビスパルミタミド (CAS 5518-18-3) を、凡その重量比65/35/2 (N, N'-エチレンビスステアラミド/N, N'-エチレンビスパルミタミド/C14-C18脂肪酸誘導体) でC14-C18脂肪酸誘導体 (CAS 67701-02-4) と共に含む。例えばその市販の製品は、N, N'-エチレンビスステアラミド、N, N'-エチレンビスパルミタミドをC14-C18脂肪酸と共に含む。ある本発明の具体例において、N, N'-エチレンビスステアラミドまたはN, N'-エチレンビスパルミタミドはいずれかが単独の電荷安定化添加剤であってよい。他の具体例において、C14-C18脂肪酸の比は、ビスアミドの全量に基づいて約0-20%で変化させることができる。更に他の具体例において、それぞれのビスアミドに対して約0-100%の範囲に入るN, N'-エチレンビスステアラミド及びN, N'-エチレンビスパルミタミドの混合物は、例えば80/20、70/30、50/50などの添加剤混合物として利用できる。

【0058】

布の繊維を形成させるために使用されるポリマーは、多くの適当なポリマーの中から選択できる。これらのポリマーの例は、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、及びポリメタクリル酸メチル、及び好ましくはポリプロピレンを含む。

【0059】

同業者は、メルトブロー繊維布が比較的広い繊維直径分布を持つ繊維からなるということを理解するであろう。ポリマー繊維布を生成させるために使用されるポリマーの平均繊維直径は、一般に約1-約20ミクロンの範囲である。意図する用途に依存して、より好適な平均のポリマー繊維直径は、約1-約15ミクロン、更に好ましくは約2-約4ミクロンの範囲である。

【0060】

ポリマー繊維布の布基準重量は、意図する濾過用途の必要条件に依存して変化しよう。一般により軽量の布基準重量はより良い濾過を与えるが、一方より高い

基準重量を有する濾過具媒体は濾過障壁を横切る高い抵抗または圧力低下を与え、多くの用途に対して、布基準重量は約10—約520 g/m² の範囲であつて良い。好ましくは、布の重量は約30—約400 g/m²、更に好ましくは約30—約200 g/m² の範囲である。同業者は所望の濾過具効率及び許容できる抵抗値のような因子を考慮して最適な布基準重量を容易に決定することができる。更に与えられた濾過具用途に使用されるポリマー濾過具布の積層数も、約1—10枚で変えることができる。使用する随意の枚数は、同業者が容易に決定できる。

【0061】

濾過具性能は異なる基準で評価される。濾過具または濾過具媒体は濾過すべき汚染物の濾過具を横切る低透過率によって特徴付けることが望ましい。しかしながら、同時に濾過具前後の比較的低い圧力降下または抵抗も考慮すべきである。しばしば%として表現される透過率は、次の様に定義される：

$$\text{透過率} = C/C_0$$

但し、Cは濾過具を通過した後の粒子の濃度であり、C₀は濾過具を通過する前の粒子の濃度である。濾過具効率は、

$$100 - \text{透過率}\%$$

として定義される。効果的な濾過具は濾過具を通過する透過率と圧力降下の両方をできる限り低値に保つことが望ましいから、濾過具は濾過具を横切る透過率の対数と圧力降下との勾配であるアルファ (α) とよばれる値によって評価される：

$$\alpha = -100 \log (C/C_0) / DP$$

このDPは濾過具前後の圧力降下である。勾配が急であるほど、あるいは、アルファ値が高いほど、濾過性能が良いことを意味する。

【0062】

多くの濾過状態において、高い初期アルファ値を持つことは重要である。しかしながら、そうでないとしても、濾過過程中に許容しうるアルファ値を十分維持することも同様により重要である。上述したように、アルファ値の低下は濾過工程でしばしば遭遇する問題である。かくして多くの場合には、許容しうるアル

α値を濾過過程で達成することが重要である。濾過具性能を評価するいくつかの標準的な試験は、負荷200mg後の（アルファ値に関連するような）透過率と抵抗に焦点を当てている。アルファの低下は一般に固体だけを含む濾過気体では問題でない。事実そのような濾過用途の場合、アルファ値はしばしば時間と共に増大する。アルファ低下の現象は液体の小滴または液体の小滴と固体粒子の混合物を含む気体を濾過する時により顕著となる。

【0063】

例示するためのフタル酸ジオクチル（DOP）試験には、油発生機を備えたT S I社から購入した自動化濾過具試験装置を用いた。この装置は、濾過具媒体前後の圧力降下と得られる透過率値を、115リットル/分（lpm）以下のまたはそれに等しい流速下において瞬間（instantaneous）または「負荷」基準で測定する。瞬間試験は、一組の透過率及び同時の圧力降下の読みとして定義される。「負荷」試験は、毎分凡そ1回、所望のチャレンジの達成されるまで行われる連続した一連の圧力降下/透過率測定として定義される。このチャレンジは試験試剤、例えばDOPの流速及び物質濃度を知ることによって計算される。

【0064】

以下に示する実施例においては、85lpmの流速及び170cm²の試験濾過具面積を使用した。濾過媒体を装置内に配置し、200mgのDOP負荷のために密閉した。圧力降下と透過率値を、所望の負荷が達成されるまで凡そ毎分記録した。最終の透過率及び抵抗値、並びに全効率の減少は、NIOSHの確立した値の中に入った。

【0065】

このDOP試験は、濾過具効率の3つのレベルが95%、99%及び99.97%である濾過具の種類に対して、NIOSHが42C. F. R. § 84で分類されるような基準に基づく。濾過具効率の劣化に対する抵抗の種類は、N（油、例えばDOPに対する抵抗なし）、R（油に対して抵抗）、及びP（耐油性）である。それゆえに本発明の不織濾過具媒体は、R及び好ましくはP95（試験で95%耐油性）、P99（試験で99%耐油性）及びP100（試験で99.9

7%耐油性)のNIOSH分類に合格する。

【0066】

同業者は、濾過具を横切る粒子透過率を、濾過中に濾過具が供される抵抗と均衡を持たせる必要性を認識している。更に高い初期アルファ値を、ある程度の濾過経過後のアルファ値と均衡させることも必要である。本発明で使用される導入した添加剤の濃度並びにその添加剤の本質は、エレクトレット濾過具媒体の最適性能を達成するために変えることができる。

【0067】

ここに「内」とは、溶融加工しうる脂肪酸アミドが、ポリマー繊維布を作る繊維布の繊維中に良く分散している状態に関するものである。例えば溶融加工しうる脂肪酸アミドをポリマー樹脂と完全に混合してペレットとし、これを用いて繊維質構造中にアミドを含む繊維に押し出すことができる。同業者は、脂肪酸アミドがポリマー中にいろいろな具合に混入されていることを認めるであろう。1つの実施例において、脂肪酸アミドは2軸スクルー押し出し機を用いて一緒にし、濃縮された量のアミドを有するペレットに作ることができる。次いでこの濃縮されたペレットを、所望のポリマー繊維布を与える押し出し工程で、アミド添加剤を含まないポリマーペレットと組み合わせてもよい。

【0068】

本発明のエレクトレット濾過具媒体の濾過具効率及び性質は、更なる加工技術でも最適化できる。1つの具体例では、電荷を安定化する添加剤を混入したポリマー布を、布の荷電または永久双極子の生成処理後に、熱処理することができる。製造工程のこの段階における布の熱処理は、得られる濾過具媒体の電荷安定性を高めることができる。熱処理は普通約65-約230℃、好ましくは約50-約120℃、最も好ましくは約60-約90℃の範囲の温度で、約15秒-約5分間、更に好ましくは約1-約2分間行うことができる。そのような荷電後熱処理技術は濾過具性能を高めるのに特に有用である。

【0069】

好ましくは熱処理は、永久の双極子の荷電または生成後のエレクトレット濾過具に適用される。そのような熱処理は、低い初期アルファをもたすが、ある程

度の濾過具負荷後のアルファ値は熱処理をしてない濾過具材料で達成されるより高くなる傾向がある。エレクトレット濾過具の熱処理は技術的に知られた方法、例えば赤外線加熱器、マイクロ波加熱器、油または水加熱ローラー、対流炉を用いて達成できる。好ましくは、熱処理、例えばアニーリングの工程は対流によって行われ、この結果溶融加工しうる脂肪酸アミドを布内に含むメルトブロー濾過具布が均一にアニーリングできる。

【0070】

荷電後の熱処理は、約65—約230℃、好ましくは約50—約120℃、最も好ましくは約60—約90℃の範囲の温度で、約15秒—5分間、好ましくは約1—2分間好適に行われる。一般に、脂肪酸アミドは、他の種類の電荷を安定化させる添加剤よりも荷電後熱処理の効果に対してより敏感であるように見える。かくして濾過具媒体を荷電後熱処理に供することは好適である。

【0071】

プラズマ処理の疎水性及び/または疎油性エレクトレット濾過具媒体を製造する方法も本発明の一部である。1つの具体例において、本発明は、疎水性及び/または疎油性プラズマ処理したエレクトレットポリマー媒体の製造に関する。ポリマー布は、疎水性及び/または疎油性反応性種を有するプラズマで、好ましくはヘキサフルオロプロピレン反応性種を含むプラズマで処理される。メルトブローポリマー繊維布は、実質的に永久の電荷対または双極子をメルトブローポリマー布中に生成するように処理される。この永久的な双極子は、上述したようにACコロナまたはDCコロナ放電及びその組み合わせを含む種々の技術で布に付与することができる。好適な具体例では、この製造法は、ポリマー布を熱処理、例えばアニーリングすることによって改変することができる。

【0072】

他の具体例において、本方法は電荷を安定化する脂肪酸アミドが繊維内に混入されたメルトブローポリマー繊維布を与えることによってエレクトレット濾過具媒体を製造することを含む。ポリマー布を、疎水性及び/または疎油性反応性種を有するプラズマ、好ましくはヘキサフルオロプロピレン反応性種を含むプラズマで処理する。このプラズマで処理した布をAC及び/またはDCコロナ放電に

露呈して、実質的に永久の電荷対または双極子を、メルトブローポリマー布中に生成させる。典型的には、脂肪酸アミドは、約0.01-約20%の範囲で存在する。好適な具体例においては、ポリマー布を熱処理、例えばアニーリングすることによって製造工程を改変することができる。

【0073】

本発明のエレクトレット布を処理する1つの有用な技術を図1に例示する。例示されるように、例えば押し機16中において、ポリマー樹脂12、例えばポリプロピレンからメルトブローポリマーフィルム布を生成させることによって濾過具媒体を製造することができる。この樹脂は、電荷を安定化する添加剤14、例えば上述したように脂肪酸アミドを随時濃縮形で含む。得られる布18は、例えば繊維を約300:1の比で延伸することにより、加工ステーション(station)20で細くすることができる。次いで布を、随時(AC放電装置、DC放電装置、またはその組み合わせであつてよい)ステーション22での放電処理に供して、実質的に永久の電荷対または双極子をメルトブローポリマー布中に生成させる。いくつかの場合、ステーション22において、ACコロナ放電装置、次いでDCコロナ放電を用いることは好適である。他に、ACコロナ放電、次いで1つまたはそれ以上の連続的なDC放電装置での処理を用いて荷電を行うこともできる。摩擦に基づく技術を含む他の技術を用いても、荷電を達成することもできる。荷電したまたは荷電されてない布を、ステーション24でプラズマ処理する。次いでプラズマ処理したエレクトレット繊維布を、ステーション26においてAC及び/またはDCコロナ放電を用いる1つまたはそれ以上の処理に供する。

【0074】

エレクトレット濾過具媒体を生成し、荷電した後、上述したように媒体をステーション28において熱処理に供し、媒体の電荷保持性を改善することができる。例えば熱処理は、約60-約90℃の範囲の温度で、約1-2分間行うとよい。

【0075】

所望のプラズマ処理したエレクトレットポリマー布を得るために種々の工程の

組み合わせが可能であることを理解すべきである。即ち、プラズマによるグラフト化はアニーリング工程後に行ってもよい；コロナ放電処理はアニーリング工程後に行ってもよい；コロナ放電はプラズマ処理前に行ってもよい；及び／またはアニーリング工程はプラズマ処理及び／またはコロナ放電処理のいずれかの前に行ってもよい。好ましくは、電荷を安定化させる試剤を含むまたは含まないポリマー繊維布を、プラズマ処理し、次いでAC及び／またはDCコロナ放電で処理し、次いで最終アニーリング工程に供する。

【0076】

次の実施例は、本発明を更に記述するのに役立つ。

【0077】

実施例

表Iに示す対照実施例1は、J&M研究所(Laboratories, Dawsonville, GA)で作られた装置で製造したポリプロピレンのメルトブロー濾過具布を評価した。このメルトブローはロンザからの1%アクラワクスCを含むエクソン3546Gポリプロピレン樹脂から作った。メルトブロー繊維布は、平均繊維直径約3ミクロンにおいて、約3ポンド/時/幅インチの生産量で、幅74インチの布とした。この布を、支持のための軽量ポリプロピレンスパンバウンド(spunbound)上に作った。そしてこの布をシムコ(Simco)からの2つの荷電バー及び2つの高電圧供給機を用いて荷電した。荷電は60フィート/分で行った。1つの荷電バーは-26kV、2.2mAで布の上を処理した。他の荷電バーは+28kV、1.4mAで布の下を処理した。荷電後、試料のDOP負荷試験をした。

【0078】

処理が許容できるかどうかを決定するために用いる試験は、布の幅を横切ってDOPまたは鉱油小滴約1mlを付与することであった。処理は、小滴が布表面上に(処理のために)不明確に残る時、許容できると決定した。布試料を適切に処理されていないならば、小滴はすぐに(未処理のポリプロピレン)または5分以内に布の中に浸透したであろう。

【0079】

実施例1—メルトブロー布を対照実施例1と同一の条件下に製造した。メルトブロー製造後、36インチの繊維布をキャリアガスを含まないヘキサフルオロプロピレンの工程ガスで、31 p m下にプラズマ処理した。このプラズマは2000ワットのRF電力で発生させた。この布を15 f p mで処理して、プラズマ気体に対して1分間の露呈時間を付与した。プラズマ処理の均一性を、上述したような鉱油を用いることにより評価した。表Iで示すように、実施例1は対照実施例1が負荷約20分後に到達するアルファ性能を全試験を通して有したということとは特記すべきである。

【0080】

実施例2—メルトブロー繊維布を実施例1（メルトブロー及びプラズマ処理）におけるように製造した。ついで36インチのプラズマ処理したメルトブロー繊維布を、対照実施例1と同一の条件下に荷電し、次いでDOP負荷に対して試験した。表1に示すように、初期性能値は、対照実施例1と同一であったが、アルファの減少は非常に小さかった。

【0081】

【表1】

表I

DOP 負荷、85 lpm、42 CFR § 84に基づく170cm²(170cm²は典型的な成形された使い捨て顔マシの面積である)

濾過具媒体4層

時間 分	実施例1 プラズマ処理			実施例2 プラズマ/荷電処理			対照実施例1 荷電処理		
	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	Tk77	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	Tk77	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	Tk77
0	18.3	15.4	4.8	0.949	16.1	20.6	0.002	15.6	20.6
5	12.7	15.7	5.7	0.972	16.5	19.9	0.51	15.8	16.4
10	11.3	16.3	5.8	0.994	17.3	17.5	1.33	16.3	11.2
15	10.4	16.6	6.0	0.71	18.3	16.0	2.54	16.6	9.1
20	9.8	17.1	5.9	0.175	18.3	15.9	4.46	16.2	6.3
25	9.3	17.7	5.8	0.139	18.2	15.4	7.58	16.6	5.7
30	8.9	17.7	5.9	0.307	19.0	14.1	8.43	16.1	5.5

【0082】

実施例3—7（表II、表III及び表IV）—実施例2で製造した材料試料を、表I、表III及び表IVに示した温度で、炉の中に入れ、次いでDOP負荷に対して試

験した。この結果熱処理が初期のアルファを減少させ、アルファ値の低下曲線を平滑化することが発見された。実施例5 (150° F) は、負荷30分 (24分間はNIOSHマスクに必要とされる200mgの負荷に相当) を通してかなり「平らな」DOPアルファ曲線を有した。熱処理を増大させるにつれて、アルファ性能は低下し、従って濾過具性能に対して適さないことが見出された。

【0083】

【表2】

表Ⅱ

DOP 負荷、85 lpm、170cm²

4層

時間 分	実施例3 実施例2を110° Fで処理			実施例4 実施例2を130° Fで処理		
	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	7577	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	7577
0	0.811	13.4	15.6	1.47	14.9	12.3
5	0.781	13.4	15.7	1.3	15.6	12.1
10	0.832	14.1	14.8	1.35	16.5	11.3
15	0.863	14.1	14.6	1.32	17.2	10.9
20	0.951	14.2	14.2	1.29	17.1	11.1
25	1.02	14.8	13.5	1.35	17.5	10.7
30	1.16	15.1	12.8	1.6	18.2	9.9

表記温度で5分間

【0084】

【表3】

表 III

DOP 負荷、85 lpm、170cm²

4層

時間 分	実施例5 実施例2を150° Fで処理			実施例6 実施例2を170° Fで処理		
	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	7A77	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	7A77
0	2.38	14.7	11.0	5.35	13.3	9.6
5	2.03	14.7	11.5	5.08	13.6	9.5
10	1.83	15.2	11.4	4.75	14.2	9.3
15	1.76	15.7	11.2	4.6	14.5	9.3
20	1.66	16.0	11.1	4.47	14.8	9.1
25	1.62	16.2	11.1	4.29	14.7	9.3
30						

表記温度で5分間

[0085]

【表4】

表 IV

DOP 負荷、85 lpm、170cm²

4層

時間 分	実施例7 実施例2を190° Fで処理		
	透過率 %	抵抗 mm H ₂ O	7A77
0	7.73	13.1	8.5
5	7.98	13.9	7.9
10	7.71	14.0	7.9
15	7.54	14.6	7.7
20	7.15	14.9	7.7
25	6.7	14.8	7.9
30			

表記温度で5分間

[0086]

実施例8 (a-h) (表V) - 実施例2の試料(プラズマ処理し、荷電)を、製造装置で加熱した(IR加熱炉)。炉の温度を、ライン速度15 f p m、(温度指示テープを使用して)150° Fの布温度が達成されるように設定した。これは炉内滞留時間凡そ45秒を与えた。試料を1-8層に重ね、次いでDOPを負荷した。2つの積層物はP95の条件に合格し、3つの積層物はP99に合格し、5つの積層物はP100に合格した。

【0087】

【表5】

表V

積層数	初期			24時間負荷		
	透過率 %	圧力降下 mm H ₂ O	7M77	透過率 %	圧力降下 mm H ₂ O	7M77
1 (8a)	14.40	5.1	16.5	17.80	6.1	12.3
2 (8b)	2.40	10.1	16.0	3.21	12.6	11.9
3 (8c)	0.363	16.2	15.1	0.543	19.2	11.8
4 (8d)	0.167	20.9	13.3	0.180	24.1	11.4
5 (8e)	0.020	28.2	13.1	0.027	32.6	10.9
6 (8f)	0.006	34.4	12.3	0.007	38.6	10.8
7 (8g)	0.001	40.9	12.2	0.001	43.8	11.4
8 (8h)	0.001	47.0	10.6	0.001	50.5	9.9

【0088】

mmH₂Oでの圧力降下は、顔のマスクのような、材料の呼吸性の指標である。その値が小さければ小さいほど、材料を通過する空気の抵抗は小さい。多くの試料は、本発明の処理した繊維布が非常に小さい圧力降下を示し、着用者が心地よく顔のマスクに使用できることを示す。

【0089】

同業者は、高々日常の実験により、本明細書に記述する本発明の特別な具体例に同等な事例を多く知り、確認することができよう。これらの及び他のすべての同等物は、特許請求の範囲に包含されるものである。本発明の背景におけるものを含む本明細書に引用されたすべての印刷物及び参考文献はその全体が完全に本明細書に参照引用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のプラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体の製造法を例示するフローシートである。

【図1】

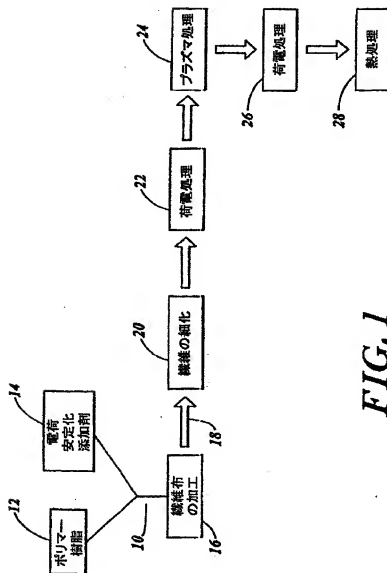


FIG. 1

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年9月18日(2001.9.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットがポリマー繊維布を含んでなる濾過具媒体。

【請求項2】 該プラズマ処理が、疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートを含む、請求項1の濾過具媒体。

【請求項3】 該疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートがハロゲン化されている、請求項2の濾過具媒体。

【請求項4】 該ハロゲンがフッ素である、請求項3の濾過具媒体。

【請求項5】 該ハロゲン化アルキレンがヘキサフルオロプロピレンである、請求項3の濾過具媒体。

【請求項6】 該濾過具媒体が少なくともP95の濾過具効率及び劣化値を有する、請求項1の濾過具媒体。

【請求項7】 該ポリマー繊維布が約1-20 μ mの範囲の直径を有するポリマー繊維を含む、請求項1の濾過具媒体。

【請求項8】 該ポリマー繊維布の重量が約10-約520 g/m^2 の範囲である、請求項1の濾過具媒体。

【請求項9】 該繊維布をアニーリングする、請求項1の濾過具媒体。

【請求項10】 濾過具媒体がガスマスクの濾過具要素を形成する、請求項1の濾過具媒体。

【請求項11】 濾過具媒体がガスマスクの濾過具要素を形成する、請求項9の濾過具媒体。

【請求項12】 溶融加工できる脂肪酸アミドが該布中に存在する、但し該

アミドが約0.01ー約20重量%の範囲の濃度で存在する、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー繊維布を含んでなる濾過具媒体。

【請求項13】 該プラズマ処理が、疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートを含む、請求項12の濾過具媒体。

【請求項14】 該疎油性アルキレン、アクリレート、またはメタクリレートがハロゲン化されている、請求項13の濾過具媒体。

【請求項15】 該ハロゲンがフッ素である、請求項14の濾過具媒体。

【請求項16】 該ハロゲン化アルキレンがヘキサフルオロプロピレンである、請求項14の濾過具媒体。

【請求項17】 該濾過具媒体が少なくともP95の濾過具効率及び劣化値を有する、請求項12の濾過具媒体。

【請求項18】 該ポリマー繊維布が約1ー20 μ mの範囲の直径を有するポリマー繊維を含む、請求項12の濾過具媒体。

【請求項19】 該ポリマー繊維布の重量が約10ー約520 g/m^2 の範囲である、請求項12の濾過具媒体。

【請求項20】 該繊維布をアニーリングする、請求項12の濾過具媒体。

【請求項21】 濾過具媒体がガスマスクの濾過具要素を形成する、請求項12の濾過具媒体。

【請求項22】 濾過具媒体がガスマスクの濾過具要素を形成する、請求項20の濾過具媒体。

【請求項23】 メルトブローしたポリマー繊維布を与え、

該メルトブローしたポリマー布を疎油性プラズマで処理して、疎油性被膜を布上に付着させ、そして

該プラズマ処理した布を処理して、実質的に永久の電荷対または双極子を該プラズマ処理したメルトブローポリマー布中に生成させ、これによってメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体を生成させる、工程を含んでなる、メルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体の製造法。

【請求項24】 プラズマがヘキサフルオロプロピレンを含む、請求項23

の方法。

【請求項25】 該疎油性プラズマ処理のエレクトレットポリマー布を昇温度で処理し、これによって該得られたメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体をアニーリングする工程を更に含んでなる、請求項23の方法。

【請求項26】 電荷を安定化する脂肪酸アミドを該繊維内に混入したメルトブローポリマー繊維布を与え、

該メルトブローポリマー布を疎油性プラズマで処理して、疎油性被膜を布上に付着させ、そして

該疎油性プラズマで処理した布を処理して、実質的に永久の電荷対または双極子を該メルトブローポリマー布中に生成させ、これによって電荷を安定化する脂肪酸が布内に存在する疎油性プラズマで処理したエレクトレット濾過具媒体を生成させる、

工程を含んでなる、電荷を安定化する脂肪酸アミドを有するエレクトレット濾過具媒体の製造法。

【請求項27】 プラズマがヘキサフルオロプロピレンを含む、請求項26の方法。

【請求項28】 該疎油性プラズマで処理したエレクトレットポリマー布を昇温度で処理し、これによって該得られたメルトブローした疎油性プラズマ処理のエレクトレット濾過具媒体をアニーリングする工程を更に含んでなる、請求項26の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

エレクトレット濾過具材料は、種々の公知の技術で作られる。1つのエレクトレット濾過具媒体の製造技術は、典型的には高いメルトフローインデックスを有

するポリマーを、線状配列オリフィスを通して押し出すことを含む。押し出されたポリマー繊維を約300:1の比で細くするために、エアナイフが使用される。この細くなった、直径約1-10ミクロンの繊維を適当な真空を適用して回転ドラムまたは移動ベルトに集める。ついで繊維布に、繊維布上に電荷対または双極子を付与するべく処理する。この電荷対または双極子は、例えばAC及び/またはDCコロナ放電を用いて繊維に付与することができる。参照、例えばノーマン・リフシュッツ (Norman Lifshutz) の米国特許第5645627号、「電荷の安定化されたエレクトレット濾過具媒体」。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

プラズマでポリマー繊維布を処理する場合、すべてにおいてプラズマ処理が均一であるということは必ずしも必要ではない。一般に5ナノメートル (nm)程度の薄いプラズマ処理層で、ある用途に対しては十分である。しかしながら、均一な層を得るためには、一般に層は少なくとも50 nmの厚さを有し、厚さが約1ミクロンまでの範囲にあるであろう。適用された層の正確な厚さは、処理する繊維布の寸法及び組成、適用する層の組成、及び繊維布を一次プラズマまたはプラズマ活性種に露呈する程度と共に変化しよう。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

運転においては、電荷を安定化する試剤を含むまたは含まないポリマー繊維布を、安定なベース (base) 上、未処理の布材料の組成に依存して、一般に約

0.01-約760トル（大気圧）、好ましくは約0.05-約0.15トルまで脱気した室に入れる。操作圧は、真空ポンプを用いて一般に約0.01-10.0トル、更に好ましくは約0.01-1.0トルに維持される。イオン化しうる気体の流速は約1-100リットル/分（lpm）に保ち、更に好ましくは約0.1-約10lpmを確立し、これを維持する。他に気体流は、布材料の幅メートル当たりのlpmで判断することができる。これらの単位を用いる場合の適当な処理範囲は、3.28-65.6lpm/幅メートル、更に好ましくは約6.56-約65.6lpm/幅メートル、最も好ましくは9.84lpm/幅メートルである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

RFエネルギーは、処理室における、更に特に処理域におけるイオン化しうる気体のプラズマ及びプラズマ活性種を発生させるために供給、使用される。典型的には、処理室へポンプで送られる気体は、キャリアガス、例えばヘリウム及び反応性気体、例えばモノマーを含む。RFエネルギーの供給は、一般に約50-約5000ワット、更に好ましくは約500-約3000ワットの範囲の電力を与える。他に電力はワット/布材料の幅メートルで判断することができる。これらの単位を用いる場合の適当な処理範囲は、328-約3280ワット/幅メートル、好ましくは約1640-約2460ワット/幅メートル、最も好ましくは約2130ワット/幅メートルである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

ポリマー布は、約0.305（メートル／分（m p m））～約30.5、好ましくは約4.57～約9.14 m p mで、プラズマ処理室へ供給される。これらの因子は、装置の寸法をより高い生産量に合うようにするにつれて、広く変化させることができる。布幅が増加するにつれて、イオン化しうる気体の圧力、流速、及び電力値は、対応してスケールアップしなければならないであろう。例えば速度は反応器のデザイン、例えば電力及び電極面積に依存する。本発明の繊維布を作るために使用される好適な速度は、プラズマ室における滞留時間45秒～1分を与えるものであった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

ポリマー布は、更に処理してエレクトレット性を持たせることができる。エレクトレット濾過具媒体を製造するため、永久の双極子をポリマー布に付与するための種々の技術はよく知られている。この荷電は、AC及び／またはDCコロナ放電及びこれらの組み合わせを用いて行うことができる。用いる放電の特性は、電極の形、双極性、ギャップの寸法、及び気体または気体混合物によって決まる。1つの具体例では、荷電は単にACコロナ放電装置を用いて達成できる。また他の具体例では、AC及びDCコロナ放電の両装置を用いることが有用である。好適な技術においては、まずポリマー布を、ACコロナ放電に供し、次いで1回またはそれ以上の連続的なDCコロナ放電装置で処理する。荷電は摩擦に基づく荷電技術を含む他の技術を用いても達成できる。典型的には、繊維布を、約1～約30 kV（エネルギーの形、例えばDC放電またはAC放電）／cm、好ましくは約10～約30 kV／cm、好適には約10～約20 kV／cmの放電に供する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

本発明のエレクトレット濾過具媒体の濾過具効率及び性質は、更なる加工技術でも最適化できる。1つの具体例では、電荷を安定化する添加剤を混入したポリマー布を、布の荷電または永久双極子の生成処理後に、熱処理することができる。製造工程のこの段階における布の熱処理は、得られる濾過具媒体の電荷安定性を高めることができる。熱処理は普通約338K—約503K、好ましくは約323K—約393K、最も好ましくは約333K—約363Kの範囲の温度で、約15秒—約5分間、更に好ましくは約1—約2分間行うことができる。そのような荷電後熱処理技術は濾過具性能を高めるのに特に有用である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

荷電後の熱処理は、約338K—約503K、好ましくは約323K—約393K、最も好ましくは約333K—約363Kの範囲の温度で、約15秒—5分間、好ましくは約1—2分間好適に行われる。一般に、脂肪酸アミドは、他の種類の電荷を安定化させる添加剤よりも荷電後熱処理の効果に対してより敏感であるように見える。かくして濾過具媒体を荷電後熱処理に供することは好適である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

エレクトレット濾過具媒体を生成し、荷電した後、上述したように媒体をステーション28において熱処理に供し、媒体の電荷保持性を改善することができる。例えば熱処理は、約333K-約363Kの範囲の温度で、約1-2分間行うとよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

実施例

表Iに示す対照実施例1は、J&M研究所(Laboratories, Dawsonville, GA)で作られた装置で製造したポリプロピレンのメルトブロー濾過具布を評価した。このメルトブローはロンザからの1%アクラワクスCを含むエクソン3546Gポリプロピレン樹脂から作った。メルトブロー繊維布は、平均繊維直径約3ミクロンにおいて、約53.5kg/時/幅メートルの生産量で、幅1.88メートルの布とした。この布を、支持のための軽量ポリプロピレンスパンバウンド(spunbound)上に作った。そしてこの布をシムコ(Simco)からの2つの荷電バー及び2つの高電圧供給機を用いて荷電した。荷電は18.3メートル/分で行った。1つの荷電バーは-26kV、2.2mAで布の上を処理した。他の荷電バーは+28kV、1.4mAで布の下を処理した。荷電後、試料のDOP負荷試験をした。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

実施例1—メルトブロー布を対照実施例1と同一の条件下に製造した。メルトブロー製造後、0.914メートルの繊維布をキャリアガスを含まないヘキサフルオロプロピレンの工程ガスで、31p m下にプラズマ処理した。このプラズマは2000ワットのRF電力で発生させた。この布を4.57m p mで処理して、プラズマ気体に対して1分間の露呈時間を付与した。プラズマ処理の均一性を、上述したような鉱油を用いることにより評価した。表Iで示すように、実施例1は対照実施例1が負荷約20分後に到達するアルファ性能を全試験を通して有したということは特記すべきである。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

実施例2—メルトブロー繊維布を実施例1（メルトブロー及びプラズマ処理）におけるように製造した。ついで0.914メートルのプラズマ処理したメルトブロー繊維布を、対照実施例1と同一の条件下に荷電し、次いでDOP負荷に対して試験した。表1に示すように、初期性能値は、対照実施例1と同一であったが、アルファの減少は非常に小さかった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

実施例3—7（表II、表III及び表IV）—実施例2で製造した材料試料を、表I、表II及び表IVに示した温度で、炉の中に入れ、次いでDOP負荷に対して試験した。この結果熱処理が初期のアルファを減少させ、アルファ値の低下曲線を

平滑化することが発見された。実施例5 (339k) は、負荷30分(24分間はNIOSHマスクに必要とされる200mgの負荷に相当)を通してかなり「平らな」DOPアルファ曲線を有した。熱処理を増大させるにつれて、アルファ性能は低下し、従って濾過具性能に対して適さないことが見出された。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

実施例8 (a-h) (表V) - 実施例2の試料(プラズマ処理し、荷電)を、製造装置で加熱した(IR加熱炉)。炉の温度を、ライン速度4.57m p mで、(温度指示テープを使用して) 339Kの布温度が達成されるように設定した。これは炉内滞留時間凡そ45秒を与えた。試料を1-8層に重ね、次いでDOPを負荷した。2つの積層物はP95の条件に合格し、3つの積層物はP99に合格し、5つの積層物はP100に合格した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 801039/16		Inventor's Application No. PCT/US 00/19279
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 8010		
Documentation searched other than minimum documentation in the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with its location, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim(s).
A	US 5 645 627 A (N.LIFSHUTZ ET AL.) 8 July 1997 (1997-07-08) claims 1-10	1, 2, 7-9, 12
A	DATABASE WPI Week 198943 Derwent Publications Ltd., London, 68; AN 1989313601 XP002156374 & JP 01 232038 A (KURARAY CO LTD), 18 September 1989 (1989-09-18) abstract	1
A	US 4 845 132 A (T.MASUOKA ET AL.) 4 July 1989 (1989-07-04) cited in the application claim 1	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not contained in the particular reference "C" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other specific reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** Invention document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being disclosed in a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 December 2000		Date of mailing of the international search report 11/01/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010 Publication 2 NL - 2280 EV Alphen Tel. (+31-70) 340-3040, Te. 31 604 6904, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertram, H

Form PCT/IS9216 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No.
PCT/US 00/19279

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indicators, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 16532 A (MINNESOTA MINING) 8 April 1999 (1999-04-08) claims 1,18	1
A	US 4 407 852 A (S.W.SAPIEHA ET AL.) 4 October 1983 (1983-10-04) claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
PCT/US 00/19279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member to	Publication date
US 5645627 A	08-07-1997	AU 4915496 A WO 9626783 A	18-09-1996 06-09-1996
JP 1232038 A	18-09-1989	NONE	
US 4845132 A	04-07-1989	JP 2062144 C JP 5070493 B JP 62262705 A CA 1313441 A DE 3769011 D EP 0249513 A KR 9008692 B	24-06-1996 05-10-1993 14-11-1987 00-02-1993 08-05-1991 16-12-1987 27-11-1990
WO 9916532 A	08-04-1999	AU 6249498 A BR 9812585 A CN 1272069 T EP 1019173 A	23-04-1999 25-07-2000 01-11-2000 19-07-2000
US 4407852 A	04-10-1983	CA 1141020 A DE 3039561 A JP 1057490 B JP 1569774 C JP 56103415 A	08-02-1983 02-07-1981 06-12-1989 10-07-1990 18-08-1981

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW